

氏 名	関 裕 平			
学 位 の 種 類	博士 (理学)			
学 位 記 番 号	博甲第 250 号			
学位授与の日付	2020 年 3 月 31 日			
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当			
学位論文の題目	イオン注入による IIa ダイヤモンド基板への高効率 B ドーピング			
論 文 審 査 委 員	主査	神奈川大学	教授	中 田 穰 治
	副査	神奈川大学	教授	水 野 智 久
	副査	神奈川大学	教授	長 澤 倫 康
	副査	神奈川大学	教授	木 村 敬
	副査	神奈川大学	准教授	知 久 哲 彦

【論文内容の要旨】

これまで50 年にわたるダイヤモンド半導体実現に向けた研究の中で、イオン注入を用いたダイヤモンドへの高効率不純物ドーピングに成功した例はない。本論文では、半導体デバイス作製に必要不可欠な技術であるイオン注入法を用い、高純度IIa ダイヤモンド基板に対し様々な基板温度で B イオン注入およびポストアニールを行うことで系統的に電気特性を調べ、これまで実現されなかった実用レベルに高効率な不純物B の電気的活性化に挑戦した。

まず、IIa ダイヤモンド基板に対し室温で5 –60 keV でB⁺ イオンを注入し、その後1150°C と1300°C のポストアニール処理を行うことで基板表面から約130 nm まで $3.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の高濃度B 注入層を形成した。比抵抗およびHall 効果測定の結果、活性化エネルギーが約0.3 eV のp 型の電気伝導が確認された。このことから、注入したB は、アクセプタ不純物として活性化していることが分かった。さらに得られたキャリア濃度の温度逆数依存性から、1150°C でアニールした試料では $2.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ のアクセプタ濃度が得られた。このことから、注入したB の78% がダイヤモンドの格子位置に置換されていることが分かる。得られたドーピング効率は、これまでに報告されている同程度の濃度($\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) のB 注入ダイヤモンドにおけるドーピング効率と比べて、約3 倍となり、実用レベルの著しく高い効率が実現された。また、1300°C でアニールした試料において室温雰囲気で $10^8 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ の移動度が得られ、理論上期待される最高移動度であることが分かった。また、これらの試料のアクセプタの補償率は1150, 1300°C アニール試料ともに約20% であり、十分に低いことが分かった。これらの補償起源としては、イオン注入により形成されたダメージと注入不純物との複合体と考えられる。そこで注入時の基板へのダメージを低減させるために、900°C の高温でB 注入を行い、電気特性の違いを評価した。さらに、より高温(1450°C)でのアニール処理により注入ダメージの回復促進を検討した。その結果、900°C 注入では37% のドーピング効率しか得られず、室温でのB 注入のドーピング効率と比べて約1/2 となってしまった。また、900°C でB を注入した試料の補償率は最高で36.5% であった。これは置換位置Bが放

出するキャリア（正孔）を補償する形でのドナーライクセンターが高温注入により生じ、動きうる正味の正孔キャリア濃度を減少させたことによるものと思われる。従って、注入したBを高効率に置換させるには高温イオン注入よりもむしろ室温でのドーピングが有効であることが分かった。これは室温で注入したことにより、適度な量の空格子点をはじめとする欠陥層が形成され、格子位置へのBの置換が促進されたためだと考えられる。また補償率も室温注入のほうが低くなった。これは900°Cの高温でイオン注入を行ったことにより、注入中に注入由来の点欠陥の拡散と再結合が起こり、ポストアニールで除去しにくいドナー的な振舞いをする何らかの複合欠陥或いは不純物との複合体形成が起こったと考えられる。1450°Cでポストアニールを行った場合、室温で注入した試料と900°Cで注入した試料どちらも測定温度領域500 K以下で活性化エネルギーが非常に低くなった。これらの電気伝導機構を理解するために、高濃度注入されたBアクセプタを介した電気伝導の機構を検討した。不純物半導体中の伝導はバンド伝導(σ_1)、正孔が中性アクセプタバンドから励起状態のアクセプタバンドへ励起することで生じる伝導(σ_2)、不純物バンド中のホッピング伝導(σ_3)の和によって表される。作製した試料の比抵抗の温度依存性から室温以下の領域での活性化エネルギーは0.1 eVよりも小さく、Nearest Neighbor Hopping 伝導と呼ばれる電気伝導機構が優勢であることが分かった。これらの伝導機構に基づく理論値と実験で得られたシート抵抗の値（比抵抗の値）をフィッティングした結果、1300°Cアニール試料において σ_3 伝導での活性化エネルギーが0.070 eV、局在長が約 5×10^{-8} cmと見積もられた。この局在長は有効ボーア半径とほとんど同じである。一方で1450°Cアニールの場合、注入したBは78%程度置換して電気的に活性化しているにも関わらず、活性化エネルギーが0.025 eVへ急激に減少し、局在長が 8.5×10^{-8} cm以上へと広がった。このことについては詳しくは検討しなかったが、ポストアニール温度が高くなることによって基板中の欠陥の拡散や再結合が起こり、グラファイト的な構造やマイクロ構造体を形成したこと、あるいはイオン注入中に導入された欠陥と基板中に含まれているドーパント元素やドーパント元素以外の微量の不純物元素との複合体形成が原因と考えている。

以上をまとめると、B濃度が $\sim 10^{19} \text{cm}^{-3}$ の高濃度の場合、室温で注入することで高いドーピング効率が得られることがわかった。半導体デバイスを作製する場合、そのニーズに合わせ様々な不純物濃度の電気伝導層を形成する必要がある。そこで、さらにドーパ量の異なる、 $3.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 、 $3.5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 、 $3.5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ の試料を作製し、電気特性の注入B濃度依存性を調べた。その結果、高濃度(10^{20}cm^{-3} 以上)のBを注入する場合、注入時の基板温度を900°Cに上げることでグラファイト化するドーパ量上限を超えて注入できることが分かった。一方、 $3.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の試料においては、電気伝導を得ることができなかった。これはCVDダイヤモンド基板中に含まれるH原子が注入したBを不活性化したことが原因の一つであると考えている。即ち、低濃度注入になるほど、基板に含まれるドーパント以外の不純物の影響が出てきて、それらが、補償中心を形成することにより電気伝導が起こりにくくなると考えられる。また、 $3.5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の試料においては注入したBによるp型の電気伝導が顕著に得られた。この時の活性化エネルギーは0.344 eVとなった。キャリア濃度の温度依存性から得られた補償率は30.5%であり、室温での移動度の最高値は $178 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ となった。この移動度値は過去に報告されているCVDで形成されたBドーパダイヤモンド薄膜の移動度と比較しても劣らない値であった。

総じて、 10^{19}cm^{-3} 以下のB 濃度注入の場合、イオン注入時の基板温度は高温で行うよりむしろ室温程度で行い、ポストアニールは 1300°C 付近で行うことで高効率な注入Bの置換が起こり、より良い電気特性を得られる。また、過去の報告と比較すると、イオン注入により形成されたB ドープダイヤモンドはCVD で作製されたBを同時にドーピングしたダイヤモンド薄膜に劣らない性能を持っていることが確認された。総じて本研究により、これまで実現されなかったイオン注入による高効率な不純物Bの電気的活性化に実用レベルで成功した。

本論文の構成は1章に研究の背景、2 章にダイヤモンド半導体の理論的な特性やこれまでのダイヤモンド半導体の研究の概要について記した。3, 4 章に試料の作成方法や電気特性評価の方法、5 章から8 章では作製したB 注入ダイヤモンドの電気特性についての実験結果とその考察を記述した。9 章では、今後の展望としてB 注入ダイヤモンドを用いたデバイス応用の検討について記した。最後に10 章において本研究の総括を行った。以下に各章の概要を記す。

第2 章では主にダイヤモンド半導体の研究の歴史について記した。まず、ダイヤモンドのこれまでの活用方法について述べ、その後、ダイヤモンドを半導体として用いた場合の利点について述べた。さらに、ダイヤモンド半導体に必要不可欠である人工ダイヤモンドの歴史を述べ、最後にダイヤモンドへのドーピングについて述べた。特にイオン注入を用いたドーピングについて詳しく記した。

第3 章では試料作製方法について記した。まず、IIa ダイヤモンドの基本的な特性について述べ、その後IIa ダイヤモンド上にイオン注入を用いて伝導層を形成するプロセスについて論じた。最後にp 型ダイヤモンドに対し電気特性を行うためのOhmic電極について記した。

第4 章では電気特性の評価方法について記した。Van der Pauw 法での比抵抗の測定方法、Hall 効果の概要と測定方法について述べる。

第5 章ではCVDIIa ダイヤモンドに対し、室温でB を注入し、その後 $1150, 1300^{\circ}\text{C}$ でポストアニールし、p 型ダイヤモンド層の形成について述べる。さらに、得られた電気特性からドーピングの効率について議論する。さらに、電気伝導の起因やアクセプタの補償について論じる。

第6 章では高温B 注入や極高温(1450°C) のp 型ダイヤモンド層の電気特性への影響について議論する。本実験によってB 注入によるp 型ダイヤモンドの形成には必要以上に温度を上げる必要がないことが明らかとなった。また、高温でアニールすることによる基板の結晶性への影響について議論する。

第7 章では高濃度でB を注入したIIa ダイヤモンドの電気伝導についてバンド伝導,イントラバンド伝導, ホッピング伝導を用いて解析し、電気伝導メカニズムを定量的に議論する。

第8 章では様々な濃度のB イオン注入IIa ダイヤモンドの電気特性について議論する。高濃度B 注入では注入中の基板温度を上昇させることでグラファイト化せずにBを導入できることが確認できた。一方で、低濃度B 注入では、ダイヤモンド基板中の補償ドナーの存在が大きな問題となることが明らかとなった。また、実験で得られた移動度をこれまでの報告の値と比較した結果、イオン注入でもCVD ダイヤモンドと同等の性能のp 型ダイヤモンドを形成できることが明らかとなった。

第9 章では今後の展望として、B 注入ダイヤモンドを用いたデバイスへの応用について議論する。最後の第10章は総括である。

【論文審査の結果の要旨】

ワイドギャップ半導体としてその性能の頂点にあるダイヤモンド半導体は、従来 50 年以上にわたって世界中で精力的に研究されているにも拘わらず、未だ電子デバイスとして実用化されていない。それはドーパント不純物のイオン注入ドーピングにおいて、*p* 型、*n* 型を作製できず、電氣的活性化が極めて困難であり続けていることが原因である。そのため、ダイヤモンド関連の国際会議においてもダイヤモンド半導体へのイオン注入によるドーパント不純物導入とその電氣的活性化は不可能であるという観点からほとんど発表されない状態であった。

しかし、学位申請者はこれまでに、1000℃程度の高温 B イオン注入と 1150℃程度の比較的低温の熱処理により、B イオン注入ダイヤモンド半導体が -120~800℃の広い温度領域において非常に低抵抗の *p* 型層を形成できることを初めて確認して 3 年前の国際会議で発表した。さらにそれに続いて紆余曲折はあったものの、イオン注入によるドーパント不純物の実験を丹念に繰り返して得られた結果を、それに続く 2 回の国際会議で発表して注目を集めた。その結果、B イオンを $3.5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ と高濃度に室温イオン注入した高品質ダイヤモンドにおいて世界最高の B イオン注入置換率と室温付近における世界最高のホール移動度を観測した。それらの成果を昨年 8 月に Appl. Phys. Lett. (A.P.L.)誌に発表して全世界を驚かせた。その後 *p* 型を示す正孔キャリア濃度の注入温度依存性の実験データを積み重ねていく中で、ダイヤモンド半導体中のキャリア電気伝導機構、所謂いわゆるホッピング伝導機構を考察した。その中でシート抵抗の測定温度依存性を表わす理論式から 2 つのパラメータを最適化することによって精密に実験データを再現することに成功した。従来一括りにホッピング伝導という言葉で片付けられていた電気伝導現象を定量的に説明することに成功した。これらの成果を Japanese Journal of Applied physics (J.J.A.P.)誌に本論文として投稿した。既発表の A.P.L.の内容も含めてあまりに画期的な内容だったので、レフェリーから 60 を超える多くのコメントがあったが、2 週間のうちに適切な返答を行い、即座にアクセプトされた。前出の A.P.L.の結果を含めてこの分野における世界的なブレークスルーを達成したということで高く評価され、J.J.A.P. 誌の Spotlights 論文にセレクトされ、世界中に発信された。さらに J.J.A.P. 欧文誌刊行会として奨励パンフレットを作成し、その中で世界中に紹介されることになっている。これにより世界中から注目され、今後この論文の成果をベースにイオン注入法による高品質ダイヤモンド半導体への不純物ドーピング技術が実用化されて世界中に広まり、世の中にダイヤモンド半導体デバイスが幅広く利用されることが期待できる。

以上の顕著な結果とその世界的なインパクトを考慮すると、本論文は博士（理学）論文に十二分に値する論文であると結論できる。この成果を神奈川大学としてアピールするために現在プレス発表する予定で準備が進んでいる。